

PROGRAMME DOCTORAL GENIE DES PROCEDES

Contrats Doctoraux UPMC de 36 mois débutant le 1^{er} octobre 2018

Intitulé du Projet de Recherche Doctoral : Écoulements visqueux sur surfaces magnétiquement paramétrables : vers une plateforme de récupération de terres rares

Directeur de Thèse porteur du projet (titulaire d'une HDR) :

NOM : **Fresnais Jérôme**

Titre : Chargé de recherche ou

e-mail :

Jerome.fresnais@sorbonne-universite.fr

Adresse professionnelle :

Campus Pierre et Marie Curie

4, Place Jussieu - case courrier 51

Tour 32-42-312

75252 Paris cedex 05

Unité de Recherche (sous tutelle Sorbonne Université) :

Intitulé et code(ex. UMR xxxx) :

Laboratoire de Physico-chimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux

PHENIX

UMR 8234

Equipe de Recherche (le cas échéant, au sein de l'unité) :

Intitulé : **Colloïdes Inorganiques**

Thématique de recherche : Colloïdes magnétiques, santé, environnement

Responsable d'équipe : Christine Ménager / Jérôme Fresnais

NOM :

Ecole Doctorale UPMC de rattachement de l'équipe & d'inscription du doctorant : ED 388

Doctorants encadrés par le directeur de thèse :

2 doctorant : Blandine Bolteau (soutenance le 13 avril 2018) ; Mesut Demirelli (2017)

Co-direction ou co-tutelle internationale obligatoire):

Co-Directeur de Thèse (titulaire d'une HDR ou équivalent si co-tutelle internationale):

NOM : **Arnaud Antkowiak**

Titre : Professeur des Universités

e-mail :

arnaud.antkowiak@upmc.fr

Unité de Recherche :

Etablissement de rattachement : Sorbonne Université

Intitulé et Code (ex. UMR xxxx) : Institut Jean le Rond d'Alembert / UMR 7190

Equipe de Recherche (le cas échéant, au sein de l'unité) :

Intitulé : **Fluides Complexes et Instabilités Hydrodynamiques**

Thématique de recherche : Hydrodynamique

Responsable d'équipe :

NOM : Régis Wunenburger

Ecole Doctorale de rattachement : ED SMAER (ED 391)

Doctorants encadrés par le co-directeur de thèse :

- **Quentin Magdelaine (CIFRE Saint-Gobain Recherche) – Décembre 2016**
- **Mathis Pujol – Septembre 2017**

Résumé (2 pages maximum, dont références) :

De nouvelles méthodes de dépollution ou d'analyses biologiques rapides sont au cœur de l'utilisation de la microfluidique. Rapide, sensible, et permettant des écoulements à des nombres de Reynolds très différents de ce qui est observé dans le bulk, la microfluidique devient incontournable quant à l'étude d'écoulements complexes. Il existe toutefois deux domaines où la microfluidique en canal fermé demeure contrainte par les dimensions mêmes de ses zones d'écoulement. D'abord, il est difficile de réaliser des dilutions progressives et importantes dans des canaux fermés. En effet, une dilution induit une augmentation de volume qui se traduit par une augmentation de pression dans le capillaire. Ensuite, il est difficile de réaliser des écoulements de fluides visqueux (sang, liquides ioniques, fluides complexes thixotropes...) dans des canaux fermés, en raison des pressions importantes à installer à l'entrée du capillaire. Pourtant, utiliser ces fluides complexes présente des avantages réels dans des applications de récupérations de terres rares (liquides ioniques) ou pour du diagnostic rapide (goutte de sang).

Nous proposons une alternative intéressante s'approchant de la microfluidique de goutte (système diphasique en canal microfluidique) en manipulant des liquides complexes sur des surfaces superhydrophobes. En ne présentant que 3% à 15% de contact entre la base de la goutte et le matériau, les surfaces superhydrophobes limitent considérablement i) le contact et donc la pollution et les échanges thermiques avec le substrat et ii) les forces de frottement entre liquide et matériaux.

Nous avons montré récemment qu'il était possible de contrôler, via l'utilisation de surfaces superhydrophobes en élastomère magnétique, le déplacement de gouttes sur plusieurs millimètres et uniquement sous actuation magnétique externe (figure 1). Ainsi, on contrôle parfaitement le temps de résidence de la goutte (résultante ou non d'un mélange) sur la surface.

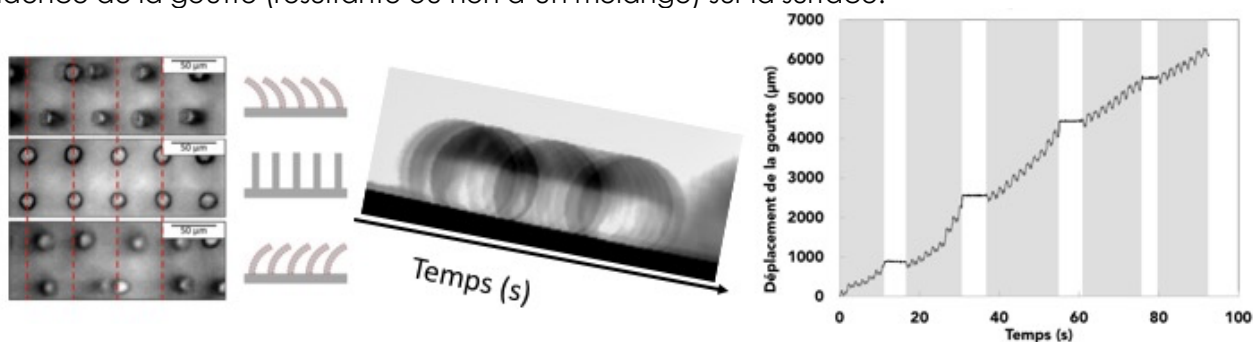


Figure 1 : piliers fléchis sous actuation magnétique ; goutte se déplaçant sur une surface inclinée ; évolution du déplacement de la goutte sur la surface inclinée en fonction du temps (les zones grises correspondent à l'actuation magnétique)

De plus, en utilisant un ferrofluide (dispersion aqueuse de nanoparticules magnétiques), il est possible de guider facilement une goutte sur un parcours prédéfini et de diluer cette goutte de manière totalement contrôlable, progressive et pré-déterminable.

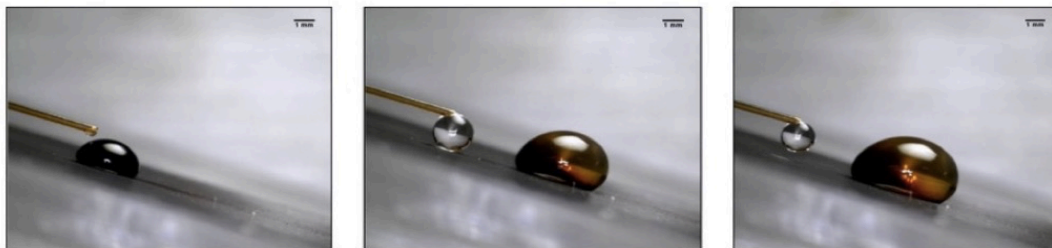


Figure 2 : dilution progressive d'une goutte de ferrofluide sur une surface inclinée

Nous mettrons donc à profit notre savoir-faire pour étudier, d'un point de vue fondamental (écoulement de liquides complexes sur des substrats superhydrophobes) et dans un objectif applicatif (récupération de terres rares par des liquides ioniques).

En premier lieu, nous regarderons les régimes d'écoulement de fluides visqueux de densité proche de celle de l'eau mais de tensions superficielles et de viscosités différentes afin de balayer une gamme de nombre de Reynolds la plus large possible. En effet, les écoulements mis en jeu et les modes de

mélange seront significativement différents selon que la goutte est composée majoritairement d'eau ($Re \sim 10-100$; régime inertiel) ou d'un liquide plus visqueux ($Re \ll 1$; régime visqueux). Dans le contexte de cette étude, des ferrofluides aqueux (eau, mélanges eau-glycérol, liquide ioniques) seront synthétisés. Des mélanges avec des solutions contenant des ions à forte valeur ajoutée seront mélangées à ces gouttes et la diffusion des ions vers les nanoparticules sera étudiée. En effet, comme on peut le voir sur la figure 2 (troisième image), la dilution d'une goutte ne produit pas un ferrofluide stable et homogène, mais une goutte « diphasique homogène », c'est à dire faite d'un unique solvant mais avec une répartition anisotrope des nanoparticules. De nombreuses questions fondamentales se posent alors : que se passe-t-il si l'on mélange des gouttes de viscosité différentes ? Dans le cas de mélange de gouttes visqueuses de même densité, la diffusion décrit-elle des cinétiques similaires à ce que l'on obtient en bulk ? Peut-on atteindre des régimes de mouillages où la goutte ne glisse plus, mais roule sur le substrat, et que devient la dynamique de mélange dans de telles conditions ?

Dans un second temps, nous envisageons également de mélanger des liquides non miscibles afin de tenter de réaliser des émulsions dans des gouttes. Nous pensons alors à généraliser des extractions liquides-liquides dans des gouttes millimétriques, ce qui représenterait un moyen original de moduler des transferts de molécules/ions/particules d'un solvant à l'autre. Enfin, nous nous posons également la question de l'écoulement de fluides à seuil sur des surfaces superhydrophobes. En effet, pour des fluides rhéo-fluidifiants, il serait intéressant de savoir si le cisaillement induit aux interfaces permettrait d'induire des écoulements particuliers des gouttes sur de tels substrats, mais aussi de voir comment se comporteraient de tels fluides lorsqu'ils décrivent un diagramme de phase qui est alors facilement accessible par mélange sur ces surfaces.

Ce projet s'intéresse donc à des problématiques fondamentales d'écoulement de fluides complexes multiples sur des surfaces non mouillantes, dans le but de les utiliser dans des processus de réactions interfaciales valorisables par exemple pour la séparation et la récupération de métaux d'intérêt stratégique (métaux nobles...), ou pour du diagnostic biologique avancé (reconnaissance de marqueurs cancéreux).

Le travail de thèse sera organisé en plusieurs étapes. Dans un premier temps, il faudra réaliser des surfaces superhydrophobes (magnétiques ou non) et les différents fluides (dispersions colloïdales et fluides à seuil...). Jérôme Fresnais, au laboratoire PHENIX, présente toutes les compétences pour que cette partie soit remplie rapidement¹⁻³. En effet, le laboratoire dispose d'une salle blanche dans laquelle sont produites les surfaces superhydrophobes par des techniques de photolithographie classiques. De plus, l'expertise reconnue du laboratoire sur la production de fluides magnétiques permettra de réaliser des dispersions colloïdales d'intérêt pour ce projet. Enfin, la thématique de récupération de terres rares est au cœur des activités du laboratoire.

Dans un second temps, des mesures de glissement et de guidage seront réalisées. Dans ce cadre l'expertise de Arnaud Antkowiak⁴⁻⁶ au du laboratoire Jean Le Rond D'Alembert permettra de modéliser et comprendre les écoulements observés sur ces substrats non-mouillants, mais permettra aussi de prédire comment se déroulent des phénomènes de diffusion au sein d'une goutte non homogène en mouvement ou non sur le substrat. Les écoulements de fluides à seuil y seront notamment modélisés.

Enfin, des mélanges de gouttes seront réalisés afin de valider la possibilité d'utiliser de telles plateformes pour de la récupération d'ion/métaux d'intérêt. Une mesure de la diffusion sera opérée en fonction de l'actuation de la goutte par un champ magnétique externe.

1 Fresnais, J.; Chapel, J. P.; Poncin-Epaillard, F. Synthesis of Transparent Superhydrophobic Polyethylene Surfaces. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *200* (18), 5296–5305.

2 Le Digabel, J.; Biais, N.; Fresnais, J.; Berret, J. F.; Hersen, P.; Ladoux, B. Magnetic Micropillars as a Tool to Govern Substrate Deformations. *Lab on a Chip* **2011**, *11* (15), 2630–2636.

3 Guibert, C.; Dupuis, V.; Fresnais, J.; Peyre, V. Controlling Nanoparticles Dispersion in Ionic Liquids by Tuning the pH. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *454* (0), 105–111.

4 Hourlier-Fargette, Antkowiak, Chateauminois and Neukirch. Role of uncrosslinked chains in droplets dynamics on silicone elastomers. *Soft Matter*, *13*(19):3484–3491, 2017.

5 Philippi, Lagrée and Antkowiak. Drop impact on a solid surface: short-time self-similarity. *J. Fluid Mech.*, *795*:96–135, 2016.

6 Eletto, Neukirch, Vollrath and Antkowiak. In-drop capillary spooling of spider capture thread inspires hybrid fibers with mixed solid-liquid mechanical properties. *Proc. Natl Acad. Sci. U.S.A.*, *113*(22):6143–6147, 2016.

Dépôt du dossier : 10 juin

Audition du candidat : 14 juin

